

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1994-128031 [16] WPIDS

DNC C1994-058959

TI Propylene resin compsn. for automotive trims - contg. an ethylene  
alpha-olefin -copolymer and having improved impact resistance at room  
temp. and low temps..

DC A17 A85 A95

IN IKENO, H; SHICHIJO, K; YAMAMOTO, K

PA (MITP) MITSUBISHI CHEM CORP; (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD;

(MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

CYC 6

PI EP 593221 A2 19940420 (199416)\* EN 17p

R: DE FR GB IT

JP 06192500 A 19940712 (199432) 12p <--

US 5391618 A 19950221 (199513) 9p

EP 593221 A3 19940824 (199531)

EP 593221 B1 19980805 (199835) EN

R: DE FR GB IT

DE 69320135 E 19980910 (199842)

ADT EP 593221 A2 EP 1993-308019 19931008; JP 06192500 A JP 1993-247152

19931001; US 5391618 A US 1993-135553 19931014; EP 593221 A3 EP

1993-308019 19931008; EP 593221 B1 EP 1993-308019 19931008; DE 69320135 E

DE 69320135 19931008, EP 1993-308019 19931008

FDT DE 69320135 E Based on EP 593221

PRAI JP 1992-277407 19921015

AN 1994-128031 [16] WPIDS

AB EP 593221 A UPAB: 19951211

A propylene resin compsn. comprises (A) 50-97 wt.% of a propylene polymer  
having MFR of 5-200 g/10 mins: and (B) 50-3 wt.% of an ethylene/4-18C  
alpha-olefin copolymer having an alpha olefin content of 10-60 wt.%, a  
density of 0.913 g/cm3 or less, MFR of 0.01-20 g/10 mins, and a flexural  
rigidity according to ASTM D747 of 2,000 kg/cm2 or less.

Pref., (A) is selected from propylene homopolymers and copolymers of  
propylene and 2 or 4-12C alpha-olefins having an alpha-olefin content of  
1-40 wt.%. Pref. (A) is a propylene homopolymer or a block copolymer  
comprising a propylene homopolymer block and a propylene-ethylene  
copolymer block. (B) contains 10-60 wt.% of a 6-12C alpha-olefin, and is  
prepd. by copolymerising ethylene and the alpha-olefin in the presence of  
a catalyst comprising a metallocene cpd. and aluminoxane.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is useful as interior and exterior  
automotive trims and exterior trim parts of electrical appts. The compsn.  
has improved impact resistance both at room temp. and at low temps., a  
good balance of properties between rigidity and impact resistance, and  
high mouldability.

Dwg.0/0

Dwg.0/0

ABEQ US 5391618 A UPAB: 19950404

Polypropylene resin compsn. comprises polypropylene or a  
propylene-ethylene block copolymer contg. 1-25 wt% ethylene units, (55-93  
wt%), which has a crystalline region (I), an intermediate zone (II) and an  
amorphous region (III) such that the wt. ratio I/II is 1.5-4.0 and the III

content is 3-30 wt%, with a melt flow rate 5-200 g/10 min; and also a copolymer of hex- or but-1-ene and  $C_2H_4$  with 10-60 wt% hex- or but-1-ene units, having density at most 0.913 g/cm<sup>3</sup>, melt flow rate 0.01-20 g/10 min and flexural rigidity at most 2,000 kg/cm<sup>2</sup> (ASTM D-747), obtd. by copolymerisation of ethylene and hex- or but-1-ene in the presence of a metallocene catalyst.

USE - The prods. are moulded easily to produce interior and exterior vehicle components, mountings for electrical equipment, etc.

ADVANTAGE - The prods. exhibit improved rigidity and impact resistance at about 20 deg C and at low temps.  
Dwg.0/0

JPA-6-192500

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-192500

(43) 公開日 平成6年(1994)7月12日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C D	7107-4 J		
23/08				
// C 0 8 F 4/642	M F G	9053-4 J		
210/16	M J M	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平5-247152	(71) 出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月1日	(72) 発明者	山本孝二 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平4-277407	(72) 発明者	池野元 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
(32) 優先日	平4(1992)10月15日	(72) 発明者	七條佳子 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 常温耐衝撃性及び低温耐衝撃性が改良され、剛性と耐衝撃性の物性バランスが良好で、成形性に優れる、プロピレン系樹脂組成物を得る。

【構成】 成分(A) : MFRが5~200 g/10分のプロピレン系重合体50~97重量%

成分(B) : 下記 (a)~(d) の性状を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン (ただし、 $\alpha$ -オレフィンの炭素数は4~18である) 共重合体50~3重量%

(a) 密度が0.913 g/cm<sup>3</sup> 以下、(b) MFRが0.01~20 g/10分、(c)  $\alpha$ -オレフィン含量が10~60重量%、(d) ASTM D747による曲げ剛性が2.000 kg/cm<sup>2</sup> 以下。からなることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分(A) および(B) を含んでなることを特徴とする、プロピレン系樹脂組成物。

成分(A) : MFRが5~200 g/10分のプロピレン系重合体50~97重量%、

成分(B) : 下記 (a)~(d) の性状を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン (ただし、 $\alpha$ -オレフィンの炭素数は4~18である) 共重合体50~3重量%

(a) 密度が0.913 g/cm<sup>3</sup> 以下、

(b) MFRが0.01~20 g/10分、

(c)  $\alpha$ -オレフィン含量が10~60重量%、

(d) ASTM D 747 による曲げ剛性が2,000 kg/cm<sup>2</sup> 以下。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、常温耐衝撃性及び低温耐衝撃性が改良され、また、剛性と耐衝撃性の物性バランスの良好な、自動車内外装部品、電気機器外装部品等に有用なプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン樹脂は、高剛性及び成形性が良好で、しかも安価であるなどの点から自動車内外装部品、例えばバンパー、モール、フロントグリル、インパネ等や、電気機器外装部品等の分野において、近年、加速度的にその用途が拡大されている。しかしながら、このようなポリプロピレン樹脂でも、その用途によっては耐衝撃性が不十分であるという問題点を有していた。このような問題点を改善するために、従来から、ポリプロピレン樹脂にエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・ブテン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム等のゴム弾性物質をブレンドすることが行なわれていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらのゴム弾性物質をブレンドして、上記問題点を改善し、しかも、ポリプロピレン樹脂の本来の長所である剛性を高度に保とうとしても、耐衝撃性と剛性の物性バランスが高度に良好な組成物を得ることは困難なことであった。本発明の目的は、ポリプロピレン樹脂の長所である剛性を高度に保ちながら、衝撃に対する問題点を改善して、耐衝撃性と剛性の物性バランスが高度に優れたプロピレン系樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

【発明の概要】 本発明は、プロピレン重合体に、特定の性状を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を特定の割合で配合して得られたプロピレン系樹脂組成物が、上記目的を達成することができることと知見を得て完成されるに至ったものである。すなわち、本発明によるプロピレン系樹脂組成物は、下記の成分(A) および(B) を含

んでなること、を特徴とするものである。

成分(A) : MFRが5~200 g/10分のプロピレン系重合体50~97重量%、

成分(B) : 下記 (a)~(d) の性状を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン (ただし、 $\alpha$ -オレフィンの炭素数は4~18である) 共重合体50~3重量%

(a) 密度が0.913 g/cm<sup>3</sup> 以下、(b) MFRが0.01~20 g/10分、(c)  $\alpha$ -オレフィン含量が10~60重量%、(d) ASTM D 747 による曲げ剛性が2,000 kg/cm<sup>2</sup> 以下。

【0005】 【発明の具体的説明】

## [1] プロピレン系樹脂組成物

## (1) 構成成分

本発明によるプロピレン系樹脂組成物は、成分(A) および(B) を含んでなるものである。ここで、本発明によるプロピレン系樹脂組成物が成分(A) および(B) を含んでなるということは、この組成物が挙示の成分、すなわち成分(A) および(B) の外に本発明の趣旨を損なわない限り、各種の補助成分(下記の成分(C)) を含んでいてもよいことを意味する。

## (a) 成分(A)

本発明のプロピレン系樹脂組成物を構成する成分(A) のプロピレン系重合体は、プロピレンの単独重合体或いはプロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィンとのランダム又はブロック共重合体である。その製造方法については特に限定されるものではなく、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組合せて用いるチーグラウ・ナック型触媒、特に遷移金属成分がチタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とし、電子供与性化合物を任意成分とする固体成分又は三塩化チタンとし、有機金属成分が有機アルミニウム化合物である触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み合わせた重合法で、一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによって得られるプロピレン単独重合体、又は、プロピレンと炭素数2又は4~12の $\alpha$ -オレフィン、好ましくはエチレンとを一段又は多段で共重合させることによって得られるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体である。前記プロピレン系重合体が共重合体である場合には、ランダム共重合体の場合、該共重合体中の他の $\alpha$ -オレフィンの共重合割合は、一般に10重量%以下、好ましくは0.5~7重量%であり、ブロック共重合体の場合、該共重合体中の他の $\alpha$ -オレフィンの共重合割合は一般に1~40重量%、好ましくは1~25重量%、さらには2~20重量%、特に好ましくは3~15重量%である。また、この共重合体はランダム共重合体でも、ブロック共重合体でも良いが、本発明の目的である物性バランスをより高度化することができる点でプロピレン・エチレンブロック共重合体を使用することが好ましい。また、これらのプロピレン系重合体は、2種以上の重合体

を併用したものであっても良い。

#### 【0006】MFR

プロピレン系重合体のMFRは、一般に5~200g/10分、好ましくは7~150g/10分、特に好ましくは10~100g/10分のものである。該MFRの値が低すぎると成形（特に射出成形）することが困難となつてくるので好ましくない。また、MFRの値が高すぎると衝撃強度が低下するので好ましくない。

#### 【0007】曲げ弾性率

プロピレン系重合体のJIS K7203による曲げ弾性率は、5,000kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは6,000~20,000kg/cm<sup>2</sup>、特に8,000~18,000kg/cm<sup>2</sup>であるものが用いられる。

#### パルス法NMRによる特性

本発明に用いるプロピレン系重合体は、K.Fujimoto, T. Nishi and R.Kado, Polym. J., Vol.3, 448-462 (1972)に記載の方法で求めた結晶成分(I)、拘束された非晶成分(II)及び拘束されていない非晶成分(III)のそれぞれの比率が、(I)/(II)が重量比で1.5~4、好ましくは2~3.5で、かつ(III)が3~30重量%、好ましくは5~20重量%である。(I)/(II)が上記範囲より小さいと、耐熱性が劣り好ましくなく、上記範囲を越えると、引張伸び特性が不足となり好ましくない。(III)が上記範囲より小さいと、耐衝撃性が劣り好ましくなく、上記範囲を越えると、製品表面に傷が付き易くなり、製品の価値を低下させる原因となるので好ましくない。

#### 【0008】(b)成分(B)

本発明のプロピレン系樹脂組成物において用いられる成分(B)は、下記(a)~(d)の性状を有するエチレン・α-オレフィン（ただし、α-オレフィンの炭素数は4~18である）共重合体である。(a)密度が0.913g/cm<sup>3</sup>以下、(b)MFRが0.01~20g/10分、(c)α-オレフィン含量が10~60重量%、(d)ASTM D747による曲げ剛性が2,000kg/cm<sup>2</sup>以下。

#### 【0009】(a)密度

本発明に用いられるエチレン・α-オレフィン共重合体の密度は、0.913g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは0.853~0.900g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは0.853~0.890g/cm<sup>3</sup>、特に0.853~0.880g/cm<sup>3</sup>の値を示すものである。現在の工業的技術では0.850g/cm<sup>3</sup>の値より低い密度の製品を製造することは困難ではあるが、この値以下でも本発明の効果を奏することができるとの推定する。上記密度が高すぎると十分な衝撃強度が得られないので好ましくない。

#### 【0010】(b)MFR

本発明に用いられるエチレン・α-オレフィン共重合体のMFRは、一般に0.01~20g/10分、好まし

くは0.1~10g/10分、更に好ましくは0.5~2g/10分である。上記MFRが低すぎるとプロピレン重合体への分散不良が起こり好ましくない。また、MFRが高すぎると十分な衝撃強度が得られないので好ましくない。

#### 【0011】(c)オレフィン及びその含量

本発明のプロピレン系樹脂組成物において、用いられる成分(B)のエチレン・α-オレフィン共重合体を構成する単量体として、エチレンと共重合される炭素数4~18のα-オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、4-メチル-ペンテン-1、4-メチル-ヘキセン-1、4-ジメチルペンテン-1、1-オクタデセン等を挙げることができる。これらの中で好ましくは炭素数6~12の、特に好ましくは炭素数6~10のα-オレフィンである。これらのα-オレフィンは1種または2種以上を用いてエチレンと共重合させることができる。上記エチレン・α-オレフィン共重合体の中でも特にエチレン・1-ヘキセンランダム共重合体が好ましい。エチレン・α-オレフィン共重合体におけるα-オレフィンの含量は、一般に10~60重量%、好ましくは20~55重量%、特に好ましくは20~50重量%である。このα-オレフィンの含量が少なすぎると改良効果が低下するので好ましくない。また、高すぎると結晶性成分が増大し成形品が「べとつく」ので好ましくない。

#### 【0012】(d)曲げ剛性

本発明に用いられる成分(B)のエチレン・α-オレフィン共重合体のASTM D747による曲げ剛性は、2,000kg/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは1,000kg/cm<sup>2</sup>以下、更に500kg/cm<sup>2</sup>以下、最も好ましくは300kg/cm<sup>2</sup>以下である。

#### 成分(B)の製造

本発明のプロピレン系樹脂組成物において、用いられる成分(B)のエチレン・α-オレフィン共重合体の製造は、特開昭58-19309号、特開昭59-95292号、特開昭60-35005号、特開昭60-35006号、特開昭60-35007号、特開昭60-35008号、特開昭60-35009号、好ましくは特開平3-163088号の各公報、ヨーロッパ特許出願公開第420436号明細書、米国特許第505438号明細書及び特に好ましくは国際公表公報WO 91/04257号明細書等に記載の、1個又は2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が周期律表IVb~VIb族の遷移金属、好ましくは、チタン、ジルコニウム又はハフニウムに配位した公知のメタロセン化合物とアルモキサンとを組み合わせた触媒、いわゆるメタロセン系触媒を使用して、エチレンと炭素数4~18のα-オレフィンを共重合させて行うことができる。

#### 【0013】重合

このエチレン・α-オレフィン共重合体の製造方法とし

では、気相法、スラリー法、溶液法、高圧イオン重合法等を挙げることができる。これらの中で生成する共重合体の融点以上280℃までの温度で重合する、高圧イオン重合法、溶液法で製造することが好ましく、本発明の効果を大きく発揮することができる高圧イオン重合法にて製造することが特に好ましい。なお、高圧イオン重合法とは、特開昭56-18607号、特開昭58-225106号各公報により公知の、圧力が200 kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは300~2,000 kg/cm<sup>2</sup>、温度が125℃以上、好ましくは130~250℃、特に好ましくは150~200℃の反応条件下にて行なわれるエチレン系重合体の連続的製造法である。本発明においては、上記製造、重合法によって得られたエチレン・α-オレフィン系共重合体は、前記(a)~(d)の性状を有することが必要である。

#### 【0014】(c) その他の配合成分(C)

本発明のプロピレン系樹脂組成物には、一般に樹脂組成物の製造方法において用いられている補助添加成分、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤等を添加することができる。また、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、マイカ、中空ガラス球、酸化チタン、シリカ、カーボンブラック、アスベスト、ガラス繊維、チタン酸カルシウム繊維等の充填剤、本発明において用いられる上記成分(B)以外のオレフィン系共重合体、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン・プロピレン系ゴム、スチレン・ブタジエン系ゴム、ポリブタジエン等の樹脂やゴム等をブレンドすることもできる。

#### 【0015】(2) 組成比

本発明のプロピレン系樹脂組成物において用いられる上記成分(A)と成分(B)の各成分の配合割合は、重量比で、一般に成分(A)：成分(B)＝97：3～50：50、好ましくは成分(A)：成分(B)＝93：7～55：45、更に好ましくは成分(A)：成分(B)＝90：10～60：40、特に好ましくは成分(A)：成分(B)＝80：20～65：35である。上記成分(B)の配合割合が多すぎると剛性が損なわれてしまうので好ましくなく、少なすぎると改良効果が低下するので好ましくない。

#### 【0016】[II] 樹脂組成物の製造

##### (i) 溶融・混練

本発明のプロピレン系樹脂組成物、上記構成成分を上記割合で配合する以外は通常の樹脂組成物の製造方法と同様にして製造することができる。例えば、成分(A)と成分(B)を押出機、ブラベンダープラストグラフ、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダー等を用いて溶融・混練して、通常用いられている方法でペレット状とするのが普通である。

#### 【0017】(2) 成形

そして、このペレットを成形して各種成形体に成形することができる。これらの中でも本発明の組成物を射出成形に用いるのが、本発明の効果を最も発揮することができるので好ましい。

#### 【0018】

【実施例】以下に本発明の実験例を記載して、本発明をより具体的に説明する。

##### (i) 評価方法

実施例及び比較例における物性の評価・測定方法は、次に示す通りである。

(a) MFR：JIS K7210に準拠

(b) 密度：JIS K7112に準拠

(c) α-オレフィン含量

エチレン/ブテン-1共重合体：「Macromolecules」

15 353-360、(1982)

エチレン/ヘキセン-1共重合体：「Macromolecules」

15 402-1406 (1982)

プロピレン/エチレン共重合体：「Macromolecules」、

17 1950-1955 (1984)

に記載されているC<sup>13</sup>-MNRによる測定方法に準拠

(測定条件)

装置：JEO-LGSX270 (日本電子

(株)製)

溶媒：o-ジクロロベンゼン(70)/ds-ベンゼン(30)(v/v)%

測定濃度：1.0 (Wt/V)%

温度：130℃

スペクトル幅：11,000 Hz

データポイント数：16k

パルス幅：16 μs (60°)

パルス間隔：4 s

積算回数：3,000回

(d) 曲げ剛性：ASTM D747に準拠

(e) 曲げ弾性率：JIS K7203に準拠

(三点曲げ弾性率)

(f) アイゾット衝撃機強度：JIS K7110に準拠

(測定温度：23℃、-40℃)して行なった。

(g) 耐熱性：JIS K7207のHD

T試験による

(h) 引張伸び特性：JIS K7113の引張

試験による

(i) 表面硬度：JIS K7202のロッ

クウェル硬度による

(j) パルス法NMR：JEO-LGSX270

(日本電子(株)製)を用い、30℃の試料に対して、90°パルス幅1.8 μsでソリッドエコーの測定を行う。得られた磁化減衰曲線に対数プロットし、文献 K. Fujimoto, T. Nishi and R. Kado, Polym. J., Vol. 3, 448-462 (1972) に記載の方法で成分分離を行い、各成分の分

(5)

率を求める。

# [0019] (2) 実験例

## 実施例1

【成分(A)の製造】内容積200リットルの攪拌式オートクレーブをプロピレンで充分置換した後、脱水、脱酸素したn-ヘプタン60リットルを導入し、ジエチルアルミニウムクロライド38g、丸紅ソルベイト社製三塩化チタン12.7gを60℃でプロピレン雰囲気下で導入した。前段重合は、オートクレーブを65℃に昇温した後、水素濃度を10%に保ちながら、プロピレンを9kg/時間のスピードで導入することによって開始した。203分後、プロピレンの導入を止め、さらに重合を65℃で90分間継続させた。そして、気相部プロピレンを0.2kg/cm<sup>2</sup> Gとなるまでバージした。次に、オートクレーブを60℃に降温した後、後段重合はα-オレフィンとしてのエチレンを2.70kg/時間、プロピレンを4.06kg/時間で30分間導入する事により実施した。このようにして得られたスラリーをろ過、乾燥して35.4kgの粉末状重合体を得た。得られた試料のMFRは30g/10min、α-オレフィン含量は4wt%、曲げ弾性率は15000kg/cm<sup>2</sup>であった。

【エチレン・α-オレフィン共重合体=成分(B)の合成】触媒成分の合成は国際公表報WO 91/04257号明細書に記載された方法で実施した。上記で得た錯体Me<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)(NC<sub>12</sub>H<sub>23</sub>)TiCl<sub>2</sub>2.1ミリモルに東洋ストファーマ製メチルアルモキサンを上記錯体に対し1,000倍モル加え、トルエンで10リットルに希釈して触媒溶液を調製し、以下の方法で重合を行なった。内容積1.5リットルの攪拌式オートクレーブ型連続反応器に、エチレンと1-ヘキセンとの混合物を1-ヘキセンの組成が78重量%となるように供給した。反応器の圧力を1,000kg/cm<sup>2</sup>に保ち、180℃で重合反応を行なった。反応後、MFRが3.9g/10分、密度が0.861g/cm<sup>3</sup>、ポリマー中の1-ヘキセン含量48重量%のエチレン共重合体【成分(B)】を得た。

【0020】【組成物の製造】プロピレン系重合体としてα-オレフィン含量が4重量%、MFRが30g/10分、JIS K7203による曲げ弾性率が15,000kg/cm<sup>2</sup>のプロピレン・エチレンブロック共重合体【成分(A)】を70重量%と、上記の、MFRが1.5g/10分、密度が0.861g/cm<sup>3</sup>、α-オレフィン含量が48重量%、曲げ剛性が0kg/cm<sup>2</sup>のエチレン・α-オレフィン共重合体【成分(B)】30重量%を均一にドライブレンドし、シリンドラ温度210℃で二軸押出機を用いて溶融混和した後、造粒した。得られたペレットを、射出成形機を用いて試験片を成形し、アイゾット衝撃強度、三点曲げ弾性率を測定した。結果は表1の通りである。

# [0021] 実施例2~17

実施例1で用いたプロピレン系重合体【成分(A)】70重量%と、エチレンとα-オレフィン混合物の組成を変えて供給した以外は実施例1と同様にエチレン・α-オレフィン共重合体を製造して得られた表1に示す物性の各エチレン・α-オレフィン共重合体【成分(B)】30重量%をそれぞれ用い、実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表1~3に示す。

## [0022] 実施例18

実施例1で用いた成分(A)のプロピレン系重合体の代わりに、MFRが100g/10分、曲げ弾性率が15,000kg/cm<sup>2</sup>のα-オレフィンを含有しないプロピレン重合体に変えた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表3に示す。

## [0023] 実施例19

実施例1において、成分(A)のプロピレン系重合体を90重量%用い、成分(B)のエチレン・α-オレフィン共重合体を10重量%配合した以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表3に示す。

## [0024] 実施例20

JIS K7203による曲げ弾性率が10,000kg/cm<sup>2</sup>のプロピレン重合体を用いた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表3に示す。

## [0025] 比較例1~3

実施例1で用いたプロピレン系重合体70重量%と、カミンスキー系触媒を用いて製造したエチレン・α-オレフィン共重合体の代わりにバナジウム系触媒を用いて製造した三井石油化学(株)製「タフマーA4085」

(比較例1)日本合成ゴム(株)製「EP02P」(比較例2)又は「EP07P」(比較例3)30重量%を用いて、実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表4に示す。

## [0026] 比較例4

実施例1で用いた成分(A)のプロピレン系重合体70重量%と、成分(B)をカミンスキー系触媒を用いて製造したエチレン・α-オレフィン共重合体の代わりにチタン系触媒を用いて高圧イオン重合法で製造したMFRが1.2g/10分、密度が0.890g/cm<sup>3</sup>、α-オレフィン含量が22重量%のエチレン・α-オレフィン共重合体30重量%に変えた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表4に示す。

## [0027] 比較例5

実施例1で用いた成分(A)のプロピレン系重合体の代わりに、MFRが300g/10分、曲げ弾性率が15,000kg/cm<sup>2</sup>のα-オレフィンを含有しないプロピレン重合体に変えた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表4に示す。

## [0028] 比較例6

実施例1において、成分(A)のプロピレン系重合体40重量%と、実施例1で用いたと同じエチレン・α-オレ

(6)

フィン共重合体を60重量%配合した以外は、実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表4に示す。

【0029】比較例7

実施例1において成分(A)のプロピレン系重合体70重量%と、成分(B)の実施例1で用いたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を表4に示すMFR、密度及びモノマーの種類並びに含量のMFRが大きいエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を30重量%、用いたこと、以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表4に示す。

【0030】比較例8

実施例1で用いた成分(A)のプロピレン系重合体70重量%と、成分(B)を表5に示すMFR、密度及びモノマーの種類並びに含量の、密度及びモノマー含量が範囲外であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体30重量%、に変えた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表5に示す。

【0031】比較例9

実施例1で用いた成分(A)のプロピレン系重合体70重量%と、成分(B)を表5に示すMFR、密度及びモノマーの種類並びに含量の、モノマー含量が大きすぎるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン含有量30重量%、に変えた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表5に示す。

【0032】比較例10

実施例1で用いた成分(A)のプロピレン系重合体70重量%と、成分(B)を表5に示すMFR、密度及び $\alpha$ -オレフィンの種類並びに含量の、モノマーがプロピレンであるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン含有量30重量%、とを用いた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表5に示す。

【0033】比較例11

対象として、実施例1で使用した成分(A)のプロピレン系重合体のみを用いた以外は、実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表5に示す。

【0034】比較例12

成分(A)としてMFRが $3\text{ g}/10\text{分}$ 、曲げ弾性率が $15,000\text{ kg}/\text{cm}^2$ であるプロピレン系重合体70重量%と、実施例1で用いたと同じエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体30重量%、を用いた以外は実施例1と同様に成形し、評価した。その結果を表5に示す。

【0035】実施例21~25、比較例13~17

実施例1と同様な方法で製造した成分(A)の種類を変えた以外は実施例1と同様な方法で配合試料を作成し、前記の方法にて諸物性を測定した。使用した成分(A)、(B)の物性、配合量、及び、配合試料の物性を表-6、7に示した。

【0036】

【表1】



(7)

表 1

プロピレン系 重合体	実地例1		実地例2		実地例3		実地例4		実地例5		実地例6		実地例7	
MFR (g/10分) 配合量 (重量%)	30	70	30	70	30	70	30	70	30	70	30	70	30	70
エチレン・ α-オレフィン α-オレフィン含量 重合体	MFR (g/10分)	1.5	3.9	0.5	0.870	1.5	1.9	3.7	4.2					
	密度 (g/)	0.861	0.860	0.870	0.870	0.880	0.875	0.873	0.874					
	α-オレフィン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン					
	α-オレフィン含量 (重量%)	48	54	35	35	30	32	34	34					
	曲げ剛性 (kg/cm <sup>2</sup> ) 使用樹脂	0	0	100	100	220	140	120	120					
アイソット樹脂系 重合体	配合量 (重量%)	30	30	30	30	30	30	30	30					
	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	13.6	12.0	9.6	9.6	8.8	8.3	7.9	7.1					
曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )		7.740	8.530	8.310	9.300	9.080	10.040	10.370						

【表2】

【0037】

(8)

表 2

プロピレン系 重合体	実例11		実例12		実例13		実例14	
MFR (g/10分) 配合量 (重量%)	30	70	30	70	30	70	30	70
エチレン・ $\alpha$ -オレフィン 共重合体	MFR (g/10分)	2.0	0.5	1.5	0.5	1.9	3.7	
	密度 ( $g/cm^3$ )	0.890	0.859	0.860	0.870	0.866	0.878	
	$\alpha$ -オレフィン ヘキセン	ヘキセン	ブテン	ブテン	ブテン	ブテン	ブテン	
	$\alpha$ -オレフィン含量 (重量%)	25	38	37	32	35	28	
	曲げ剛性 ( $kg/cm^2$ ) 使用温度	450	0	0	100	0	190	
配合量 (重量%)	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	
	30	30	30	30	30	30	30	
アイソット重均分子量 ( $kg \cdot cm/cm^3$ )	(25°C)	折れず	折れず	折れず	折れず	折れず	折れず	
	(-40°C)	5.6	12.0	9.5	9.1	8.0	6.1	
曲げ弾性率 ( $kg/cm^2$ )	11,250	6,900	6,940	7,220	7,390	7,620	8,650	

【表3】

【0038】

(9)

表 3

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
プロピレン系 重合体	MFR (g/10分)	30	30	30	100	30	30
	配合量 (重量%)	70	70	70	70	90	70
エチレン・ $\alpha$ -オレフィン 共重合体	MFR (g/10分)	1.7	10.5	18.0	1.5	1.5	1.5
	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.906	0.860	0.861	0.861	0.861	0.861
	$\alpha$ -オレフィン ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン	ヘキセン
	$\alpha$ -オレフィン含量 (重量%)	16	48	48	48	48	48
	曲げ剛性 (kg/cm <sup>2</sup> )	1,160	0	0	0	0	0
	使用触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒
配合量 (重量%)		30	30	30	30	10	30
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )	(25℃) (-40℃)	折れず 4.1	折れず 9.2	折れず 5.9	折れず 8.2	折れず 5.1	折れず 14.3
曲 げ 弾 性 率 (kg/cm <sup>2</sup> )		10,400	9,680	10,410	7,200	13,980	7,000

【0039】

【表4】

(10)

表 4

プロピレン系 重合体	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7	
MFR (g/10分) 配合量 (重量%)	30	70	30	70	30	70	30	70	300	70	30	40	30	70
エチレン・ $\alpha$ -オレフィン $\alpha$ -オレフィン含量 (重量%) 共重合体	MFR (g/10分) 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	3.7	1.9	0.5	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	100	0.860
	$\alpha$ -オレフィン	0.888	0.862	0.859	0.890	0.861	0.861	0.861	0.861	0.861	0.861	0.861	0.860	0.860
	$\alpha$ -オレフィン含量 (重量%)	19	31	33	22	48	48	48	48	48	48	48	50	50
	曲げ剛性 (kg/cm <sup>2</sup> )	350	0	0	450	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	使用触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒	バナジウム系 触媒
アイソット触媒添加 (kg/cm <sup>2</sup> )	配合量 (重量%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	60	60	30	30
	(25°C)	57.5	45.0	59.0	19.4	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	折れず	折れず	3.6	3.6
曲げ剛性率	(-40°C)	4.9	6.3	7.4	5.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	折れず	折れず	1.2	1.2
	(kg/cm <sup>2</sup> )	10,360	9,080	8,040	9,320	4,970	4,970	4,970	4,970	4,970	1,200	1,200	9,030	9,030

【表5】

[0040]

(11)

表

5

		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
プロピレン系 重合体	MFR (g/10分)	30	30	30	30	3
	配合量 (重量%)	70	70	70	100	70
エチレン・ α-オレフィン 共重合体	MFR (g/10分)	1.5	2.0	0.6	—	1.5
	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.920	0.862	0.859	—	0.861
	α-オレフィン ヘキセン	—	ブテン	プロピレン	—	ヘキセン
	α-オレフィン含量 (重量%)	7	70	35	—	48
	曲げ剛性 (kg/cm <sup>2</sup> )	2,500	0	0	—	0
	使用触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	メタロセン 系触媒	—	メタロセン 系触媒
配合量 (重量%)		30	30	30	—	30
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )	(23℃)	4.9	折れず	49.5	5.2	成形不可
	(-40℃)	2.1	10.0	6.3	2.3	
曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )		10,840	4,940	8,550	19,000	

{0041}

表

6

{表6}

	項 目	単 位	実施例1	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
成分A	MFR	g/10min	30	42	15	73	24	17
	αオレフィン含量	wt%	4	9.5	18	22	2.3	0
	曲げ剛性率	kg/cm <sup>2</sup>	15,000	19,300	8,100	9,400	17,800	16,500
	パルス法MFR 成分I/II/III	wt%	88/28/8	85/19/18	52/21/17	49/31/20	74/20/6	67/28/6
	成分I/II	—	2.5	9.9	2.5	1.6	3.7	2.4
	成分III	wt%	8	18	21	20	8	5
成分B	密度	g/cm <sup>3</sup>	0.861	0.861	0.861	0.861	0.861	0.861
	MFR	g/10min	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	αオレフィン含量	wt%	48	48	48	48	48	48
	αオレフィン	—	ヘキセン-1	ヘキセン-1	ヘキセン-1	ヘキセン-1	ヘキセン-1	ヘキセン-1
	オルゼン曲げ弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0
組成物	成分A/成分B 配合割合	wt%	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
	アイゾット衝撃強度(23℃)	kg・cm/cm <sup>2</sup>	折れず	折れず	折れず	折れず	折れず	折れず
	アイゾット衝撃強度(-40℃)	kg・cm/cm <sup>2</sup>	13.8	15	折れず	18	8	7.3
	曲げ弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	7,740	7,100	5,100	5,900	8,600	8,200
	熱変形温度	℃	113	105	91	84	119	115
	引張破断点伸度	%	>500	>500	>500	>500	210	330
	ロックウェル硬度	—	35	31	24	28	40	41

{0042}

{表7}

(12)

表

7

	項 目	単 位	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
成分A	MFR	g/10min	33	41	56	47	29
	$\alpha$ オレフィン含量	wt%	27	19	6.4	0	20
	曲げ剛性率	kg/cm <sup>2</sup>	5.600	9.600	19.400	19.000	4.700
	パルス法WIB 成分I/II/III	wt%	19/16/25	45/40/15	75/15/10	71/28/1	54/14/32
	成分I/II	—	3.7	1.1	5	2.5	3.9
成分B	成分III	wt%	25	15	10	1	32
	密度	g/cm <sup>3</sup>	0.881	0.881	0.881	0.881	0.881
	MFR	g/10min	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	$\alpha$ オレフィン含量	wt%	48	48	48	48	48
	$\alpha$ オレフィン	—	ヘキセン-1	ヘキセン-1	ヘキセン-1	ヘキセン-1	ヘキセン-1
組成物	オルゼン曲げ弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	0	0	0	0	0
	成分A/成分B 配合割合	wt%	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
	アイゾット衝撃強度(23℃)	kg·cm/cm <sup>2</sup>	折れず	折れず	折れず	折れず	折れず
	アイゾット衝撃強度(-40℃)	kg·cm/cm <sup>2</sup>	折れず	14	8.2	3.5	折れず
	曲げ弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	3.600	6.300	8.000	9.500	2.800
	熱変形温度	℃	81	89	121	120	85
	引張破壊点伸び度	%	>500	>500	<50	250	>500
組成物	ロックウェル硬度	—	21	27	36	47	11

[0043]

【発明の効果】本発明のプロピレン系樹脂組成物は、従来のゴム状弾性体を混合したものと比較して、常温耐衝撃性及び低温耐衝撃性が改良され、飛躍的に剛性と耐衝

撃性の物性バランスが改良されており、成形性に優れた樹脂組成物であることから、バンパー、インパネ等の自動車内外装部品や、電気機器外装部品等の各種分野において有用な素材である。